

DEVICE COMPRISING A WET FILTER CONTAINING A HYDROPHOBIC OR HYDROPHOBICIZED NANOPOROUS MATERIAL

Publication number: DE10122511

Publication date: 2002-11-14

Inventor: HEGNER FRANK (DE); ROSBERG ANDREAS (DE); WALTER BERNHARD (DE)

Applicant: ENDRESS & HAUSER GMBH & CO KG (DE)

Classification:

- **international:** G01L13/02; B01D39/00; B01D39/20; G01L9/00; G01L13/00; B01D39/00; B01D39/20; G01L9/00; (IPC1-7): G01L19/06

- **European:** B01D39/00; B01D39/20H6; G01L9/00D2F

Application number: DE20011022511 20010509

Priority number(s): DE20011022511 20010509

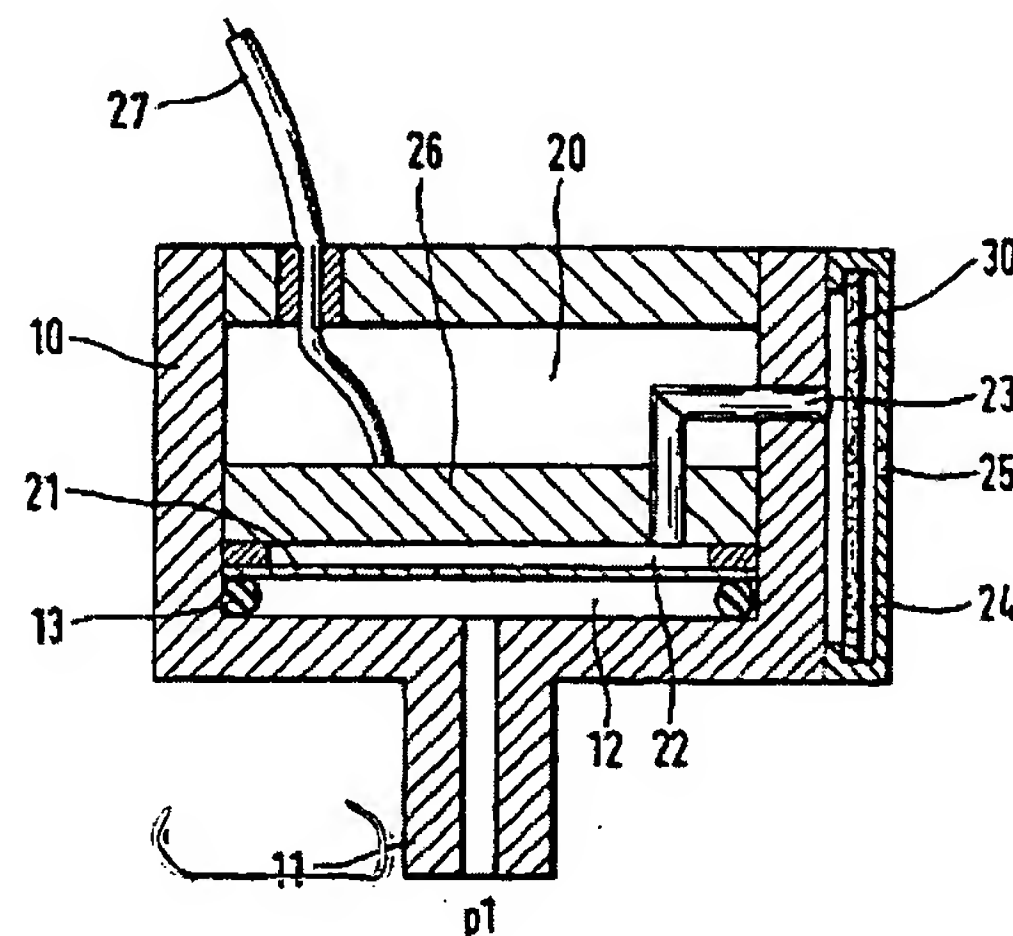
Also published as:

WO02090916 (A1)
EP1386129 (A1)
EP1386129 (A0)
CN1502039 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10122511

A chamber inside a housing communicates with the surrounding area of the housing via a gas exchange path, whereby a filter element comprising a nanoporous, hydrophobic or hydrophobicized material is located in the gas exchange path. The chamber serves, for example, to accommodate electronic circuits or it is designed as a reference pressure chamber of a relative pressure sensor. The inventive relative pressure sensor for recording a measured pressure with regard to a reference pressure comprises a reference pressure path (23) that extends between a surface, which can be subjected to the action of the reference pressure, and an opening inside a reference pressure chamber (22), whereby a filter element (30), which is located inside the reference pressure path, comprises a hydrophobic or hydrophobicized nanoporous material. The filter element makes a pressure compensation possible due to its permeability to N₂ and O₂ whereas water molecules are selectively retained. The nanoporous material preferably comprises an inorganic material, particularly Al₂O₃, TiO₂ or SiO₂. The nanoporous material is preferably hydrophobic and/or can be impregnated with a hydrophobic layer, preferably with a silane, in order to optimize the hydrophobic properties.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 101 22 511 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
G 01 L 19/06

②① Aktenzeichen: 101 22 511.3
②② Anmeldetag: 9. 5. 2001
④③ Offenlegungstag: 14. 11. 2002

DE 101 22 511 A 1

⑦① Anmelder:
Endress + Hauser GmbH + Co. KG, 79689 Maulburg,
DE

⑦④ Vertreter:
Andres, A., Pat.-Anw., 79576 Weil am Rhein

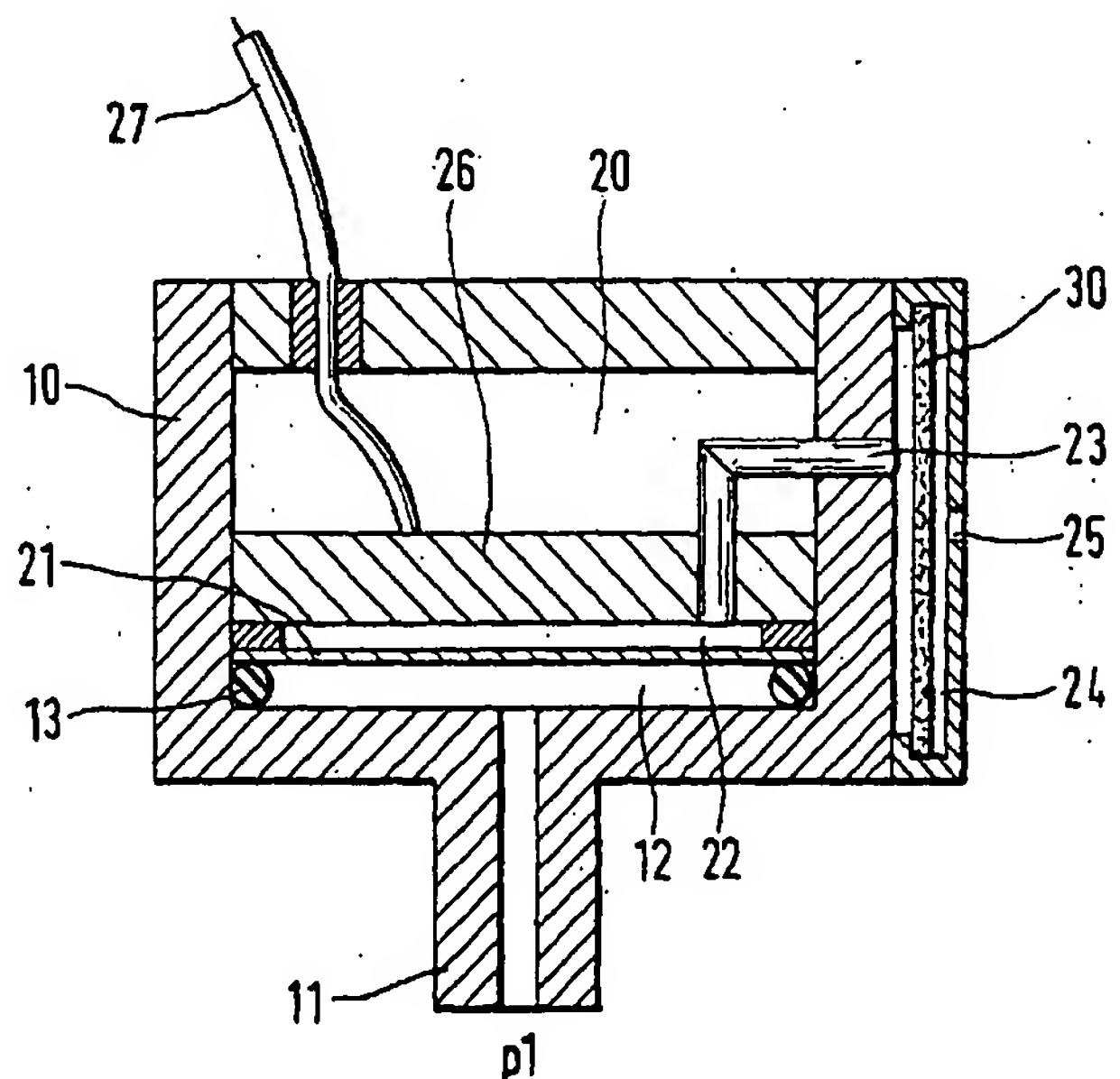
⑦② Erfinder:
Hegner, Frank, Dr., 79540 Lörrach, DE; Roßberg,
Andreas, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE; Walter,
Bernhard, Dr., 83355 Grabenstätt, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 199 58 321 A1
DE 195 45 346 A1
DE 694 11 905 T2
GB 20 14 868 A
US 53 15 877 A
EP 09 74 825 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Relativdrucksensor mit Feuchtefilter
⑤⑦ Ein Relativdrucksensor zum Erfassen eines Meßdrucks, bezogen auf einen Referenzdruck, umfaßt einen Referenzdruckpfad 23, der sich zwischen einer Oberfläche, die mit dem Referenzdruck beaufschlagbar ist, und einer Öffnung in einer Referenzdruckkammer 22 erstreckt, wobei ein Filterelement 30, welches in dem Referenzdruckpfad angeordnet ist, ein hydrophobes oder hydrophobiertes nanoporiges Material umfaßt. Das Filterelement ermöglicht den Druckausgleich aufgrund seiner Durchlässigkeit für N_2 und O_2 , während Wassermoleküle selektiv zurückgehalten werden. Das nanoporige Material umfaßt vorzugsweise ein anorganisches Material, insbesondere Al_2O_3 , TiO_2 oder SiO_2 . Das nanoporige Material ist vorzugsweise hydrophob und/oder kann zur Optimierung der hydrophoben Eigenschaften mit einer hydrophoben Schicht, vorzugsweise einem Silan, imprägniert werden.



: 101 22 511 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Relativdrucksensoren. Damit lassen sich Drücke von Medien, z. B. von Flüssigkeiten, Gasen oder Dämpfen gegenüber dem gerade herrschenden Atmosphären- oder Umgebungsdruck messen, wobei also dieser Atmosphären- oder Umgebungsdruck als Referenzdruck dient. Hierbei erweist sich die Feuchtigkeit der Referenzluft als Problem, da die Feuchtigkeit über eine Referenzdruckleitung in den Sensor eindringen und bei Temperaturen unterhalb des Taupunkts auskondensieren kann. Es gibt daher vielfältige Bemühungen, das Eindringen der Feuchtigkeit in den Sensor zu verhindern.

[0002] Die japanische Patentanmeldung Nr. 07110364 offenbart beispielsweise einen kapazitiven Relativdrucksensor mit einem Grundkörper und einer Membran, die entlang ihres Randbereichs unter Bildung einer Referenzdruckkammer druckdicht mit dem Grundkörper verbunden ist. Die Referenzluft wird durch eine Referenzdruckleitung und eine Bohrung, in die Referenzdruckkammer eingeleitet. In der Referenzdruckleitung ist ein Wasserabsorber angeordnet, der die Referenzluft trocknen soll.

[0003] Diese Lösung ist insofern unbefriedigend, als die Feuchtigkeit im Absorber angereichert wird. Wenn nun der Absorber gesättigt ist, oder bei Erhöhung der Temperatur wieder einen Teil des gebundenen Wasser desorbieren läßt, dann gelangt Feuchtigkeit in den Sensor.

[0004] Die europäische Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 974 825 A2 verfolgt einen anderen Lösungsansatz. Der Aufbau des Relativdrucksensors ist allgemein wie zuvor, wobei anstelle des Absorbers ein hydrophobes Filterelement eingesetzt wird, welches auf einer Temperatur gehalten ist, die innerhalb des Sensors nicht mehr unterschritten wird und vorzugsweise deutlich kälter ist als die Temperaturen im Inneren des Sensors. Auf diese Weise kondensiert Feuchtigkeit am Filterelement aus, wenn die Filtertemperatur den Taupunkt der wärmeren Umgebungsluft unterschreitet. Die in das Innere des Sensors gelangende Luft hat somit nur einen Wassergehalt, der einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% bei der Filtertemperatur entspricht. Da aber die Filtertemperatur innerhalb des Sensors nie unterschritten wird und meistens sogar oberhalb der Filtertemperatur liegt, kann es nicht zu einer Kondensation der Feuchtigkeit im Inneren des Sensors kommen, denn der Taupunkt wird nicht erreicht.

[0005] Die erforderliche Kühlung des Filterelements wird beispielsweise bei Sensoren für die Lebensmittelindustrie dadurch erzielt, daß das Filterelement über das Sensorgehäuse im thermischen Kontakt zu dem kalten Prozeßmedium gehalten wird. Die beschriebene Vorrichtung ist insofern vorteilhaft, als die bei einem Absorber auftretenden Sättigungsprobleme nicht vorkommen.

[0006] Andererseits ergeben sich aus der erforderlichen Kontrolle der Temperatur des Filterelements erhebliche konstruktive Einschränkungen, die für manche Anwendungen nicht akzeptabel sind.

[0007] Außerdem unterliegt der Anwender Einschränkungen für den Betrieb und die Wartung der Druckmeßvorrichtung. Wenn beispielsweise bei Reinigungsprozeduren das Filterelement auf Temperaturen erwärmt würde, die oberhalb der normalen Betriebstemperatur im Inneren des Sensors liegen, dann könnte Luft mit erhöhter Feuchtigkeit in den Sensor eindringen, die anschließend bei normaler Betriebstemperatur kondensieren könnte.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde ein Filterelement bereitzustellen, welches die beschriebenen Probleme überwindet.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch den Relativdrucksensor gemäß des unabhängigen Patentanspruchs 1. Weitere Vorteile und Gesichtspunkte der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen.

[0010] Der erfindungsgemäße Relativdrucksensor zum Erfassen eines Meßdrucks bezogen auf einen Referenzdruck umfaßt

ein Sensorelement mit
einem Grundkörper und

einer Meßmembran, die entlang ihres Randbereichs unter Bildung einer Referenzdruckkammer druckdicht mit dem Grundkörper verbunden ist, wobei

die Meßmembran eine erste Membranfläche aufweist, die von der Referenzdruckkammer abgewandt und mit dem Meßdruck beaufschlagbar ist, und eine zweite Membranfläche, die der Referenzdruckkammer zugewandt ist;

einen Referenzdruckpfad, der sich zwischen einer Oberfläche, die mit dem Referenzdruck beaufschlagbar ist, und einer Öffnung in der Referenzdruckkammer erstreckt, wodurch die zweite Membranfläche mit dem Referenzdruck beaufschlagbar ist; und

ein Filterelement, welches in dem Referenzdruckpfad angeordnet ist;

dadurch gekennzeichnet, daß das Filterelement ein hydrophobes und/oder hydrophobiertes nanoporiges Material umfaßt.

[0011] Das nanoporige Material ist vorzugsweise als Schicht auf einem porösen Trägermaterial angeordnet, bzw. in der Matrix eines porösen Trägermaterials eingebettet, wobei das Trägermaterial insbesondere zur Gewährleistung der erforderlichen mechanischen Stabilität dient.

[0012] Das nanoporige Material umfaßt vorzugsweise ein anorganisches Material, insbesondere ein keramisches Material, wobei Al_2O_3 oder TiO_2 bevorzugt sind. Ebenfalls grundsätzlich geeignet sind ZrO_2 , SiO_2 , Alumosilikate, Alumboerylsilikate; Apatit, Cordierit, Mullit, Zeolith, SiC und Si_3N_4 , Kohlenstoff, Vycor Glas und ihre Mischungen.

[0013] Der Begriff "nanoporig" bezeichnet hier eine Porengrößenverteilung, deren Maximum, bezogen auf die Porenhäufigkeit, bei einem Porendurchmesser unter 4 nm, vorzugsweise unter 2,5 nm, weiter bevorzugt zwischen 0,4 und 2 nm, noch weiter bevorzugt zwischen 0,5 und 1,5 nm und besonders bevorzugt zwischen 0,7 und 1 nm liegt. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel liegt das Verteilungsmaximum bei etwa 0,9 nm.

[0014] Mit dem bevorzugten Herstellungsprozeß nach dem Sol-Gel-Verfahren kann eine hinreichend schmale Porengrößenverteilung erzielt werden, die eine gleichmäßige Filterwirkung gewährleistet. Der maximale Porendurchmesser sollte vorzugsweise nicht mehr als 10 nm weiter bevorzugt nicht mehr als 5 nm noch weiter bevorzugt nicht mehr als 2 nm betragen.

[0015] In der Filtrationstechnik sind zur Beschreibung von Schichten mit Porengrößen im Bereich von Nanometern

auch die Begriffe mikroporös und mesoporös gebräuchlich. Demnach weisen so genannte mesoporöse Schichten Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm und so genannte mikroporöse Schichten Porendurchmesser unter 2 nm auf. Im Sinne dieser Definition ist das in der Erfindung verwendete nanoporige Material im mikroporösen Bereich bzw. am unteren Ende des mesoporösen Bereichs anzuordnen. Im folgenden wird weiterhin der Begriff "nanoporig" im Zusammenhang mit den erfindungsgemäß eingesetzten Materialien verwendet.

[0016] Die Schichtdicke des nanoporigen Materials kann jeweils der angestrebten Filterwirkung angepaßt werden, die von der Porengrößenverteilung und den hydrophoben Eigenschaften abhängt. Die Schicht muß hinreichend dick ausgebildet sein, damit keine Defekte im Material vorhanden sind, die die Filterwirkung gefährden würden.

[0017] Andererseits empfiehlt es sich, die nanoporige Schicht so dünn wie möglich vorzusehen, um den Strömungswiderstand für die durchzulassenden Gase, beispielsweise N_2 oder O_2 zu minimieren. Schließlich ist die Fläche des Filterelements so auszulegen, daß bei dem aufgrund der erforderlichen Filterwirkung vorliegenden Strömungswiderstand pro Flächeneinheit ein hinreichend schneller Druckausgleich durch das Filterelement bei Druckstößen erfolgen kann.

[0018] Typische Leitfähigkeiten für gasförmige Medien liegen bei Filterelementen mit nanoporigen Schichten bei etwa 20 bis 800 $mm^3/(cm^2 \cdot s \cdot bar)$, vorzugsweise bei 20 bis 200 $mm^3/(cm^2 \cdot s \cdot bar)$.

[0019] Die Schichtdicke des nanoporigen Materials beträgt vorzugsweise mindestens 20 nm, weiter bevorzugt mindestens 40 nm und besonders bevorzugt mindestens 80 nm. Die Schichtdicke des nanoporigen Materials beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4 μm , weiter bevorzugt nicht mehr als 2 μm , noch weiter bevorzugt nicht mehr als 1 μm und besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 μm .

[0020] Das Trägermaterial für die nanoporige Schicht sollte insbesondere bei Anwendungen mit großen Temperaturschwankungen vorzugsweise das gleiche Wärmeausdehnungsverhalten wie das Filtermaterial aufweisen, um die mechanische Beanspruchung des Filtermaterials zu minimieren. Diese Anforderung ist jedoch mit abnehmender Schichtdicke des nanoporigen Materials von geringerer Bedeutung.

[0021] Es sind ebenfalls Schichtsysteme mit zwei, drei oder mehr chemisch und/oder morphologisch unterschiedlichen Schichten zur Umsetzung der Erfindung geeignet. Bevorzugt sind hierbei solche Schichtsysteme, bei denen Schichten mit abgestuften Porengrößen aufeinander folgen, wobei die Schichtsysteme mindestens eine Schicht aus nanoporigem Material aufweisen.

[0022] In einer bevorzugten Gruppe von Filterelementen weisen diese eine Schichtstruktur mit einer nanoporigen Schicht aus TiO_2 mit einer mittleren Porengröße von etwa 0,7 bis 1,2 nm, vorzugsweise etwa 0,9 nm auf, wobei die nanoporige Schicht eine mittlere Dicke zwischen 30 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 40 und 70 nm, besonders bevorzugt zwischen 45 und 55 nm aufweist. Die beschriebene nanoporige Schicht ist auf einer keramischen Mittlerschicht, vorzugsweise aus TiO_2 , mit einer mittleren Porengröße zwischen 3 und 10 nm, vorzugsweise zwischen 4 und 7 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 6 nm, und mit einer mittleren Dicke von 300–1000 nm, vorzugsweise 400–800 nm, besonders bevorzugt etwa 450–550 nm aufgetragen. Die Mittlerschicht ist wiederum auf einer Folge von Trägerschichten mit zunehmender Porengröße und zunehmender Dicke aufgetragen, die vorzugsweise Al_2O_3 aufweisen. Die grobporigste Trägerschicht, auf der die feinporigeren Trägerschichten aufbauen weist vorzugsweise eine mittlere Porengröße von einigen μm , vorzugsweise zwischen 2 und 10 μm besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 5 μm und eine Dicke von einigen 100 μm bis etwa 2 mm auf.

[0023] Die trennaktiven Schichten werden vorzugsweise nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, wie es beispielsweise von Larbot et al im International Journal of High Technology Ceramics 3 (1987) Seiten 143–151 beschrieben ist.

[0024] Die Porengröße ist beim Sol-Gel-Verfahren sehr genau über die Hydrolyse- und Kondensationsbedingungen zu kontrollieren. Zudem ist die Brenntemperatur auf die angestrebte Porengröße abzustimmen, wie Larbot et al. dargelegt haben.

[0025] Geeignete Membranmaterialien sind auch kommerziell erhältlich von dem Hermsdorfer Institut für Technische Keramik bzw. der Inocermic GmbH. Andere geeignete Materialien werden unter der Marke KEMIHOFA® vertrieben.

[0026] Die hydrophoben Eigenschaften des Filtermaterials können durch geeignete Beschichtungen verbessert werden. Hierzu kann die Membran vorzugsweise mit einem organischen Lösungsmittel getränkt werden, welches eine hydrophobe Substanz in Lösung enthält. Wenngleich die Konzentration der Substanz nicht kritisch ist, so haben sich Konzentrationen zwischen 0,5–20 Gewichts-%, vorzugsweise etwa 0,5–10 Gewichts-%, besonders bevorzugt 0,5–5 Gewichts-% zur Hydrophobisierung als geeignet erwiesen.

[0027] Grundsätzlich sind beliebige hydrophobe Substanzen wie Wachse, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Silikone und Silikonharze geeignet. Bevorzugt sind u. a. Organosilane, insbesondere Silane der Formel R_y-Si-X_{4-y} , wobei R einen hydrophoben Rest, X eine hydrolysierbare Gruppe bezeichnet, und $1 \leq y \leq 3$. Besonders bevorzugt sind Methylsilane, Phenylsilane, Octadecyltrichlorosilan, Di-(Dodecyl)-Difluorosilane und andere fluorhaltige Silane. Ebenfalls geeignet sind R_y-Zr-X_{4-y} sowie R_y-Ti-X_{4-y} .

[0028] Die Imprägnierung wird begünstigt durch eine offene Porosität mit Porenweiten, die dem Trägermedium und dem Hydrophobierungsmittel das Eindringen gestatten. Ebenfalls günstig sind nicht vollständig verfestigte Schichten, deren Struktur beim Imprägnierschritt aufquillt.

[0029] Weitere Einzelheiten zu hydrophoben Beschichtungen sind beispielsweise in der britischen Patentanmeldung GB 2 014 868 A veröffentlicht.

[0030] Zudem kann hydrophobes Material auch durch Gasphasenabscheidung auf einer nanoporigen Schicht deponiert werden, um diese zu hydrophobisieren. Die Gasphasenabscheidung ist besonders dann geeignet, wenn Lösungsmittel, den Beschichtungsvorgang beeinträchtigen.

[0031] Anstelle der nachträglichen Imprägnierung des Filtermaterials mit einer hydrophoben Lösung kann bereits den Ausgangsstoffen eine hydrophobe Substanz beigemischt werden. Beispiele hierfür sind organisch/anorganische Hybridmaterialien wie Ormocere (nach dem Englischen: organic modified ceramics). Geeignete Ausgangsstoffe hierfür sind beispielsweise Tetraethylorthosilan und Methyltriethoxysilan.

[0032] Nanoporige Schichten auf Basis von pyrolysiertem Kohlenstoff bzw. auf Basis kolloidaler organischer, hydrophober Teilchen erfordern keine zusätzliche Hydrophobierung, da sie bereits an sich hinreichend hydrophob sind.